第27卷 第2期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.2
2015年3月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Mar. 2015

专题介绍

耐热钢高温蒸汽氧化行为及控制技术的研究进展

夏铁锋 张大全 高立新
上海电力学院 环境与化学工程学院 上海 200090

摘要: 从氧化膜的形貌和生长机理这两方面，综述了铁素体钢和奥氏体钢的高温蒸汽氧化行为。从管材的化学成分、金属的晶粒度、表面状态等方面出发，总结了控制氧化膜生长和剥落的技术手段。针对耐热钢高温蒸汽氧化研究中存在的问题，提出一些建议。

关键词: 铁素体 奥氏体 耐热钢 蒸汽氧化
中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)02-0199-04

1 前言

面对日益严峻的能源危机和环境问题，火力发电技术正在向大容量、高蒸汽参数的方向发展。据统计，我国大中型火力发电厂中，锅炉事故约占全厂总事故的70%左右，而“四管”(省煤器、水冷壁、过热器、再热器管子) 爆破约占锅炉事故的60%~70%。随着机组运行参数的提高和水处理工况的变化，锅炉受热面的高温蒸汽氧化与氧化皮的脱落问题日益突出。氧化皮的脱落不仅导致管内堵塞，导致局部超温，造成爆管，而且对汽轮机叶片、喷嘴造成冲蚀磨损，严重影响了发电机组的安全运行。国内外许多电厂均发生了锅炉管内壁氧化皮剥落问题[1,2,3]。深入研究耐热钢水蒸气高温氧化规律、氧化膜形态及形成机制，对于有效防治电站锅炉氧化皮剥落问题具有重要作用。然而，耐热钢水蒸气氧化作用机理复杂，合金组成、运行工况、环境条件等对耐热钢氧化行为、氧化膜形态及其形成机制存在较大的影响。本文综述了铁素体耐热钢和奥氏体耐热钢的氧化膜生长机理的研究状况，总结了控制氧化膜生长和剥落的技术手段，为进一步解决耐热钢的蒸汽氧化腐蚀问题提供参考。

2 铁素体耐热钢的高温氧化

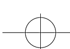
铁素体耐热钢由于其较小的热膨胀系数、优良的抗应力腐蚀性能和优异的机械加工性能，在电厂中受到广泛的应用。目前，在电厂中应用的铁素体主要有T22、T91、T92、T122、SAVE12等牌号。T22常用于壁温不大于580 ℃的过热管道、再热器管道及壁温不大于570 ℃的蒸汽管道。T91常用于亚临界、超临界锅炉壁温达620 ℃的过热器和再热器管道。T122可用于超 (超) 临界电站锅炉金属壁温不超过650 ℃的过热器、再热器、高温集箱、主蒸汽管道等。

定稿日期: 2014-05-30
基金项目: 上海市基础研究重点项目 (11JC1404400) 资助
作者简介: 夏铁锋，男，1989年生，硕士生
通讯作者: 张大全，E-mail: zhangdaquan@shiep.edu.cn，研究方向为热力设备腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.111

2.1 铁素体耐热钢氧化膜的形貌

在氧化初期，铁素体耐热钢形成的氧化皮通常是由Fe_3O_4和Fe-Cr尖晶体构成。外层是富含孔洞的粗柱状晶组织，内层是含有不规则缝隙的细等轴晶组织，外层只含Fe_3O_4，内层中的Cr含量与合金基体中的相同[4]。根据热力学分析，氧化膜的最外层应该是Fe_2O_3氧化膜层，但是，在实际中，氧化皮的最外层并没有形成连续的Fe_2O_3氧化膜，有时甚至没有生成Fe_2O_3氧化物[1]。

低Cr铁素体 (T22) 上形成的氧化皮的过程涉及到内层氧化膜转变成多层结构的过程。这个多层结构中含有重复的双层结构 (粗晶粒Fe_3O_4和细晶粒的Fe-Cr尖晶体)。在某些不利的条件下，如超温或压力、温度剧烈变化时，金属表面的氧化膜才会发展成为多个双层膜结构。这种多层氧化膜一般不会在T91合金表面形成[3]。通常认为，T91钢形成两层氧化膜，如图1所示。外层以Fe_2O_3和Fe_3O_4为主，内层以尖晶石结构的$Fe_xCr_yO_4$为主，有所不同的是Cr在内层氧化物中的含量不同。随着T91表面的氧化膜进一步生长，在沿着内外氧化膜层的界面上形成空穴并开始产生裂缝，导致局部的分离，最后发生脱落现象[6]。Chen等[6]则发现T91在含有2.5 mg/L O_2，500 ℃超临界水条件下形成的氧化皮具有三层结构，



最外层为Fe_2O_3，中间层为Fe_3O_4，内层为$FeCr_2O_4$。Laverde等[7]也发现T91在550~700 ℃蒸汽中形成的氧化皮，最外层为Fe_2O_3，中间层为Fe_3O_4，内层为$(Fe,Cr)_3O_4$。

T122钢氧化膜形成过程符合一般规律，即随着合金中Cr含量的增多，内层氧化膜中的内氧化颗粒增多，沿着内氧化区和合金的界面上形成了更加连续的Fe-Cr氧化膜。Jeremy等[8]研究发现T122马氏体板条边界存在大量的富Cr内氧化物沉淀，这些氧化物能够提高其抗氧化性能。T122钢600 ℃时的氧化速度反而变慢，在其表面形成的是较薄的氧化膜。在这些薄层氧化膜失效的地方有一些分散的瘤状腐蚀产物生成[8]。这种瘤状物的生长速度不随时间或温度的增长而变快。在这些瘤状物的附近，内氧化膜层呈现了较完整的具有保护作用的膜层。

2.2 铁素体耐热钢氧化膜的生长机理

铁素体耐热钢外层氧化膜是向氧化膜/蒸汽界面扩散的Fe^{3+}，通过沿柱状晶结构的Fe_3O_4层的晶界，与由水蒸汽分解得到的O^{2-}相结合形成的[9]。外层中的Fe_3O_4可能发生分解反应，得到的O^{2-}和Fe^{3+}各自向内、外层扩散。氧化皮中局部氧分压较低，可以引起Fe_3O_4分解。然而，内层氧化膜的生长过程中则存在Fe_3O_4和Cr_2O_3的竞争关系，最终形成Cr_2O_3的内氧化沉淀物或Fe-Cr复合物的尖晶体组织。Zhong等[10]认为内层氧化膜生长速率不是由氧离子向内扩散过程控制，而是受Fe向外扩散过程控制。在外层氧化过程中，O^{2-}/OH^-沿着外层氧化膜的柱状晶晶界向内扩散，而水分子则通过空隙向扩散。

氧化膜中的扩散过程是整个氧化皮生长过程的控制步骤，主要有5种不同的扩散途径[3]，即：氧化膜/蒸汽界面形成Fe_3O_4；向外扩散的Fe^{3+}和沿着外层氧化膜的柱状晶晶界扩散的OH^-在内外氧化膜界面上形成Fe_3O_4；金属离子和OH^-在金属/氧化皮界面上反应生成离散的铬氧化物和Fe_3O_4氧化膜层；Fe^{3+}和水分子在金属/氧化皮界面上反应生成离散的铬氧化物和Fe_3O_4氧化膜层；以及，在内外氧化膜界面上Fe_3O_4分解得到的Fe^{3+}在氧化膜/蒸汽的界面上反应生成Fe_3O_4，分解得到的O^{2-}在氧化膜/金属界面上生成Cr_2O_3。

3 奥氏体耐热钢的高温氧化

尽管奥氏体耐热钢有热膨胀系数大，导热性小，抗应力腐蚀能力低，工艺性差，成本高等不足，但由于其具有高的热强性和优良的抗腐蚀性能，在一些高温、高压部件上仍有其用武之地。目前，电厂使用较多的奥氏体钢的牌号主要有TP304H、TP347H、TP347HFG、Super304H等。

3.1 奥氏体耐热钢氧化膜的形貌

奥氏体的氧化膜形貌与铁素体的氧化膜形貌相似(如图1)。对晶粒粗、铬镍含量较低的奥氏体耐热钢的氧化皮进行形貌分析，氧化皮主要分为内外两层，外层为Fe_3O_4,内层为尖晶石结构$Fe_xCr_yO_4$[2,11]。内外氧化层随着时间逐渐增厚，其中，内层氧化膜的厚度不均匀。对TP321H和TP347H高温蒸汽(575~650 ℃，1 bar)氧化行为进行了研究发现，形成的氧化皮为双层结构，外层为Fe_3O_4,内层为尖晶石结构$FeCr_2O_4$[11,12]。

3.2 奥氏体耐热钢氧化膜的生长机理

文献[13,14]对奥氏体耐热钢(Cr＜20%，Ni＜12%)氧化机理研究发现：在氧化初期，形成的氧化膜，厚度均匀，为Fe_3O_4或Cr_2O_3。随着氧化的进行，氧化膜的局部开始剥落，瘤状物形成且向内外生长。向外生长的氧化物主要为Fe_3O_4，向内生长的氧化物主要由Fe_3O_4和尖晶石结构的Fe-Cr复合物组成，以及与Fe_3O_4晶体结构相似的$(Fe,M)_xCr_yO_4$(M为Ni，Mn，Mo)等。瘤状物的生长过程与铁素体耐热钢上形成的双层结构氧化皮的相似。富铬的、尖晶石结构Fe-Cr氧化物沿着晶界沉淀，最终围绕整个晶体，形成内层氧化膜。晶体中的铬部分向外扩散，其余的用于形成离散的内氧化膜颗粒。在被Fe-Cr氧化物包围的晶体周围，内氧化物不太容易生长。在其它晶粒周围，由于Fe-Cr尖晶石氧化物‘封锁’的速度较慢，不能阻止内氧化物的形成。

Asteman等[15]在对304L奥氏体耐热钢的研究中发现，由于Cr的氧化物在高温蒸汽的作用下容易形成易挥发的$CrO_2(OH)_2$，消耗了合金中Cr，减少了氧化膜脱落所需的时间。由于晶格中有H^+存在，导致O_2在合金中的溶解性增强，形成的氧化膜保护性较差。渗入氧化物晶格的H^+，能与其中的O^{2-}结合，形成氢缺陷。每个缺陷中都有一个有效电荷，有助于阳离子的迁移，增加了氧化速度，阻碍了保护性氧化膜的形成。

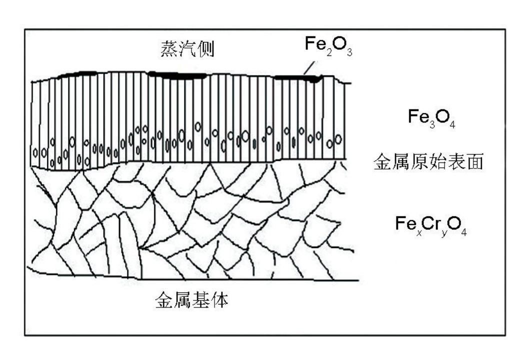


图1 铁素体钢氧化膜示意图



4 高温水蒸汽氧化的控制技术

根据氧化皮的形成机理和导致氧化皮脱落的主要原因，防止氧化皮大面积脱落的措施可以从管材的化学成分、金属的晶粒度、表面状态等方面考虑。

(1) 在耐热钢中加入Cr、Nb等，生成的氧化膜致密而牢固，可以使钢材的抗氧化性能大幅提高。在Cr含量较低 (小于12%) 时，氧化速率几乎不受Cr含量的影响；当Cr含量大于12%时，氧化速率随着铬含量的增加而减小。Cr含量高于22%的奥氏体耐热钢的抗蒸汽氧化性能远比18-8型奥氏体耐热钢好[1]。王斌等[16]在研究NF709 (Cr的质量分数为22%) 奥氏体耐热钢700 ℃的蒸汽氧化行为时发现，其氧化增重速率及氧化膜的厚度远小于T91钢，未发现类似T91钢中氧化层剥落的现象。除了添加Cr能改善抗氧化性能外，添加Al也是一种有效的方式。Yamamoto等[17]首次提出一种以Al_2O_3为抗氧化层的新型奥氏体耐热钢，与传统的耐热钢相比，在不增加成本和降低蠕变性能等性能的同时具有更高的使用温度。

(2) 氧化初期，合金元素在表面缺陷处 (如晶界) 优先形成各自氧化物的晶核；细晶钢表面形成的Cr_2O_3晶核密度较大，晶核间距较小，所以表面更容易形成连续的Cr_2O_3膜，从而提高了其抗氧化性能。另外，晶界作为合金元素扩散的快速通道，其对阴阳离子扩散的影响显著，促进了Cr的优先氧化。文献[18]提出减小合金晶粒尺寸可以降低选择性氧化所需的临界Cr含量。郭岩等[14]借助自制的蒸汽氧化装置，在650 ℃下对不同晶粒度的TP347HFG进行蒸汽氧化实验，结果表明：晶粒度均匀的试样形成的氧化层厚度均匀，晶粒细化有助于提高钢的抗蒸汽氧化性能。袁军涛等[20]研究了晶粒尺寸对18Cr-8Ni耐热钢在700 ℃下高温水蒸气中氧化行为的影响，认为晶粒细化对耐热钢抗蒸汽氧化性能的改善是由于其对氧化物的形核和Cr向氧化膜/合金界面扩散的促进作用。微晶化对合金氧化主要有增加表面氧化物的形核中心和增加合金元素的扩散系数两方面作用。

(3) 与细化合金晶粒相似，经过喷丸技术处理后的合金表面形成了纳米结构的表层，产生了大量晶界和不平衡缺陷，促进元素的晶界扩散。喷丸所产生的碎化晶粒边界、滑移带和位错，成为锅炉运行初期Cr元素向内壁扩散的短路通道，加快了Cr的扩散速度，有利于在钢管内壁表面形成较多的致密的Cr_2O_3薄膜。岳增武等[21]研究发现：喷丸处理提高TP304H抗氧化性能的效果最为显著，其锅炉管内壁的氧化膜由双层结构转变为单层结构，氧化膜厚度降至未喷丸管氧化膜厚度的3%，氧化膜无剥落现象。李辛庚等[19]对TP304H耐热钢采用喷丸处理工艺进行表面处理，观察结果表明，喷丸处理减小了内氧化倾向，合金元素Cr在表面区域富集，有效提高了耐热钢的抗蒸汽氧化性能。喷丸处理可以使耐热钢表面形成细小的表面结构和大量的滑移带，提高了Cr的扩散速度[22]。

5 研究存在的主要问题及展望

近年来，已有很多关于耐热钢的高温氧化行为的研究报道，并取得了一些成果，但仍有一些亟待解决的问题：

(1) 给水加氧处理 (OT) 是防止给水系统流动加速腐蚀的有效方法，但其是否会加速氧化皮的脱落一直存在争议。美国电力研究院 (EPRI) 一直认为：给水加氧处理对过热器氧化皮的形成和剥落没有直接影响[24]。但国内有许多大型的火电机组采用OT以后高温氧化皮剥落引起爆管事故。在2009年的一次国际会议上,EPRI首次承认OT可能引起超临界锅炉受热面管子表面双层膜热疲劳破裂问题[25]。但是，OT是否会加速耐热钢氧化皮脱落有待于进一步考证。

(2) 耐热钢的抗氧化性能受其Cr含量的影响，Cr含量的增加有助于生成保护性的氧化膜[26,27]。然而，在长期运行中，新型的高铬耐热钢T122的抗蠕变性能急剧下降。这是由于Cr含量的增多易于形成Cr(V,Nb)N的沉淀物，而这些沉淀物会导致耐热钢的抗蠕变性能下降[28]。因此，耐热钢的抗蠕变性能和抗氧化性能较难同时得到改善。

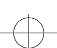
(3) 目前，关于高温氧化的实验数据大部分来自高温蒸汽氧化实验平台，有的甚至来自于高压釜，很难模拟锅炉的蒸汽参数和压力变化，导致一些实验数据与实际工况提供的相差很大。因此，开发实验条件接近实际锅炉的蒸汽氧化实验是研究新型耐热钢内壁氧化皮生长和剥落机理的发展方向。

随着蒸汽高温氧化研究的增多，通过建立耐热钢抗氧化性能的评价机制来规范研究者的实验过程和方法是一种趋势。一些重要且尚未被理解的影响因素，如蒸汽压力、热通量等，有待于进一步研究。同时改善耐热钢的抗蠕变性能和抗氧化性能是合金设计的主要方向。氧化剂在氧化膜中的扩散机理有待进一步研究。

参考文献

[1] 杨景标, 郑炯, 李树学等. 锅炉高温受热面蒸汽侧氧化皮的形成及剥落机理研究进展 [J]. 锅炉技术, 2010, 41(6): 44

[2] 贾建民, 陈吉刚, 李志刚. 18-8系列粗晶不锈钢锅炉管内壁氧化皮



大面积剥落防治对策 [J]. 中国电力, 2008, 41(5): 37
[3] Wright I G, Dooley R B. A review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam [J]. Int. Mater. Rev., 2010, 55(3): 129
[4] 刘江南, 赵彦芬, 耿波等. T91高温高压水蒸汽氧化膜微观组织结构研究 [J]. 铸造技术, 2005, 26(3): 202
[5] Wright I G, Howe J K, Sabau S A. Morphological evolution of oxide scales grown on ferritic steels in steam [J]. Mater. High Temp., 2009, 26(2): 105
[6] Chen Y, Sridharan K, Allen T. Corrosion behavior of ferritic-martensitic steel T91 in supercritical water [J]. Corros. Sci., 2006, 48 (9): 2843
[7] Laverde D, Gomez-Acebo T, Castro F. Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam [J]. Corros. Sci., 2004, 46(3): 613
[8] Bischoff J, Motta A T. EFTEM and EELS analysis of oxide layer formed on HCM12A exposed to SCW [J]. J. Nucl. Mater., 2012, 430(1-3): 171
[9] Martinelli L, Balbaud-célérier F, Terlain A. Oxidation mechanism of a Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy [J]. Corros. Sci., 2008, 50(9): 2523
[10] Zhong X Y, Wu X Q, Han E-H. The characteristic of oxide scales on T91 tube after long-term service in an ultra-supercritical coal power plant [J]. J. Supercrit. Fluids., 2012, 72(12): 68
[11] 李学东, 王树丛, 林文. Super304H钢高温蒸汽氧化研究 [J]. 热能动力工程, 2013, 28(4): 386
[12] 冯红飞. 火电站用TP304H和TP347H高温水蒸气氧化机理 [D]. 西安: 西安工业大学, 2011
[13] Rosser J C, Bass M I, Cooper C. Steam oxidation of super 304H and shot-peened super 304H [J]. Mater. High Temp., 2012, 29(2): 95
[14] 郭岩, 贾建民, 候淑芳等. 国产TP347HFG钢的水蒸汽氧化行为研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(6): 505
[15] Asteman H, Svensson J, Johansson L. Evidence for chromium evaporation influencing the oxidation of 304L: The effect of temperature and flow rate [J]. Oxid. Met., 2002, 57(3/4): 193
[16] 王斌, 刘正东, 程世长. NF709奥氏体耐热钢700 ℃蒸汽氧化行为 [J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(4): 279
[17] Yamamoto Y, Brady M P, Lu Z P. Creep-resistant Al_2O_3-forming austenitic stainless steels [J]. Science, 2007, 316: 433
[18] 傅敏, 王学刚, 李辛庚. 喷丸对Fe-Cr合金的高温蒸汽氧化行为影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(3): 166
[19] 李辛庚, 何家文. 喷丸处理提高TP304H耐热钢锅炉管抗水蒸气氢化性能应用效果的观察 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23 (3): 172
[20] 袁军涛, 吴细毛, 王文等. 晶粒尺寸对耐热钢在高温水蒸汽中的氧化行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(4): 257
[21] 岳增武, 李辛庚. 喷丸处理提高奥氏体耐热钢抗氧化性能的研究及应用 [J]. 材料热处理学报, 2013, 34(1): 157
[22] Yue Z W, Fu M, Wang X G. Effect of shot peening on the oxidation resistance of TP304H and HR3C steels in water vapor [J]. Oxid. Met., 2012, 77(1/2): 17
[23] Montgomery M, Hansson A N, Vilhelmsen T, et al. Steam oxidation of X20CrMoV121: Comparison of laboratory exposures and in situ exposure in power plants [J]. Mater. Corros., 2012, 63(8): 674
[24] 张广文, 孙本达, 张金升. 给水加氧处理对过热器高温氧化皮生成的影响的实验研究 [J]. 热力发电, 2012, 41(1): 31
[25] 林俊滨. 超 (超) 临界锅炉高温管内氧化皮形成机理及堵塞规律形成 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010
[26] Gerakd H M, Keeyoung J, Nan M. Effect of alloy composition and exposure conditions on the selective oxidation behavior of ferritic Fe-Cr and Fe-Cr-X alloys [J]. Oxid. Met., 2010, 74(5/6): 319
[27] Sánchez L, Hierro M P, Pérez F J. Effect of chromium content on the oxidation behavior of ferritic for applications in steam atmospheres at high temperatures [J]. Oxid. Met., 2009, 71(3/4): 173
[28] Kuhn B, Talik M, Niewolak L. Development of high chromium ferritic steels strengthened by intermetallic phases [J]. Mater. Sci. Eng., 2014, A594: 372
[29] 于学斌, 贺桂林, 王海鸥. 超临界机组加氧处理对氧化皮生产和剥落的影响 [J]. 热力发电, 2010, 39(7): 87
[30] 张都清, 徐敬军, 赵国群等. 9Cr-1Mo钢在含水蒸汽气氛中的氧化行为 [J]. 材料研究学报, 2008, 22(6): 599
[31] Brady M P, Keiser J R, More K L. Comparison of short-term oxidation behavior of model and commercial chromia-forming ferritic stainless steels in dry and wet air [J]. Oxid. Met., 2012, 78(1/2): 1
[32] Tan L, Ren X, Allen T R. Corrosion behavior of 9-12%Cr ferritic-martensitic steels in supercritical water [J]. Corros. Sci., 2010, 52 (4): 1520
[33] Lépingle V, Louis G, Petelot D. High-temperature corrosion behavior of some boiler steels in pure water vapor [J]. Mater. Sci. Forum, 2001, 369-372: 239
[34] Yuan J T, Wang W, Zhu S L. Comparison between the oxidation of iron in oxygen and in steam at 650-750 degrees [J]. Corros. Sci., 2013, 75(10): 309

